



(11) **EP 1 950 765 A1**

(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:
30.07.2008 Bulletin 2008/31

(51) Int Cl.:
G21F 1/12 (2006.01) G21F 3/02 (2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **08290056.4**

(22) Date de dépôt: **22.01.2008**

(84) Etats contractants désignés:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MT NL NO PL PT
RO SE SI SK TR**
Etats d'extension désignés:
AL BA MK RS

(30) Priorité: **25.01.2007 FR 0700520**

(71) Demandeur: **Hutchinson
75008 Paris (FR)**

(72) Inventeurs:
• **Sonntag, Philippe
77850 Hericy (FR)**
• **Krikorian, Raffi
95290 L'Isle Adam (FR)**
• **Hoerner, Pierre
60660 Maysel (FR)**

(74) Mandataire: **Goulard, Sophie et al
Cabinet ORES
36, rue de St Pétersbourg
75008 Paris Cedex (FR)**

(54) **Matériau élastomère multicouches charge en composites atténuateurs de radiations, son procédé de préparation et ses utilisations**

(57) La présente invention est relative à un matériau élastomère multicouches ayant la propriété d'atténuer les radiations telles que par exemple les radiations X et gamma, à son procédé de préparation, ainsi qu'à son utilisation pour la fabrication d'articles de protection contre les radiations, en particulier les radiations X et/ou

gamma. Une couche intermédiaire est constituée par une matrice élastomère comprenant une dispersion de gouttelettes d'une composition renfermant une substance radio-opaque qui est sous la forme de particules solides.

EP 1 950 765 A1

Description

[0001] La présente invention est relative à un matériau élastomère multicouches ayant la propriété d'atténuer les radiations telles que par exemple les radiations X et gamma, à son procédé de préparation, ainsi qu'à son utilisation pour la fabrication d'articles de protection contre les radiations, en particulier les radiations X et/ou gamma.

[0002] En l'espace d'un siècle, la radiologie diagnostique, la médecine nucléaire et la radiothérapie se sont développées de manière considérable au point de devenir des outils indispensables et incontournables dans toutes les spécialités médicales. Si les propriétés inhérentes aux rayonnements ionisants, notamment X et gamma (γ), présentent de nombreux avantages, le recours de plus en plus fréquent à de telles techniques expose la population générale à des doses croissantes. Cette exposition affecte tout particulièrement le personnel médical dont l'exposition quasi quotidienne aux rayonnements conduit à des doses cumulées non sans danger pour leur santé. C'est le cas notamment en chirurgie interventionnelle où le personnel médical est amené à travailler dans le champ de rayonnement X. Une exposition répétée à ces rayonnements, même à faible dose, conduit à des effets néfastes à long terme comme des dermites, voire, dans certains cas, des cancers. Les personnels médicaux opérant directement sous champ de rayonnement X, ou utilisant des équipements générant des rayons X requièrent donc une protection particulière contre ces rayonnements afin de limiter ou d'atténuer les doses reçues.

[0003] Des dispositifs visant à protéger les zones sensibles du corps ou les zones fortement exposées à ces rayonnements sont bien connus. Ils incluent notamment des tabliers, des gants, des protège-tyroïdes et des protège-gonades, comportant une matrice polymère dans laquelle ont été incorporées des substances radio-opaques permettant d'atténuer les radiations.

[0004] Les substances radio-opaques utilisées dans l'art antérieur sont principalement à base de plomb sous forme métallique, d'oxydes (PbO_2) ou de sels. Par exemple, de telles substances ont été décrites dans les brevets US 3,185,751 et US 3,883,749 pour la réalisation, par un procédé au trempé, de gants de chirurgie en latex naturel et polyuréthane respectivement. L'utilisation d'un mélange de plomb et de mercure a également été décrite, notamment dans le brevet GB 954 593, pour la réalisation de matériaux de protection multicouches contre les radiations ionisantes. Selon ce brevet GB 954 593, les matériaux comprenant notamment une couche continue constituée d'un mélange intime d'un amalgame plomb/mercure et de néoprène ladite couche comprenant en plus une dispersion de gouttelettes de mercure. Mais l'utilisation de particules à base de plomb est connue pour accélérer les phénomènes de vulcanisation dans les mélanges formulés de latex naturel et réduit donc considérablement la durée d'utilisation de ces mélanges. Ainsi, à une teneur relativement élevée en plomb, un mélange de latex naturel se détériore trop rapidement et devient inutilisable pour la fabrication de gants radio-atténuateurs selon un procédé de préparation au trempé. Par ailleurs, l'utilisation du plomb pose plus généralement un problème environnemental nécessitant des filières spécifiques d'élimination des déchets issus du procédé de fabrication mais aussi pour les produits finis.

[0005] Plus récemment, le plomb a été remplacé au profit d'éléments dont l'efficacité à atténuer les rayons X est comparable dans les domaines d'énergie généralement considérés en chirurgie interventionnelle (entre 60 et 120 kV), tels le bismuth et le tungstène. Par exemple, dans la demande de brevet US 2004/0262546, l'élément bismuth est utilisé sous la forme d'oxyde dispersé dans une matrice en caoutchouc naturel pour la réalisation de gants de chirurgie. De façon analogue, l'utilisation de l'élément tungstène est décrite dans les brevets US 5,215,701 et US 5,548,125 pour réaliser des gants de chirurgie ou à usage médical en caoutchouc naturel ou à base de monomère éthylène propylène diène (EPDM).

[0006] La substitution du plomb par le bismuth ou le tungstène apporte des avantages indéniables en termes de stabilité des mélanges intervenant dans les procédés de fabrication des gants, mais surtout en termes d'absence d'effet toxique reconnu pour la santé des personnes et pour l'environnement.

[0007] L'efficacité de ces éléments à atténuer les rayons X dépend directement de la quantité incorporée dans la matrice polymère, ou plus exactement, de la fraction volumique de charge dans la matrice et de l'épaisseur de cette matrice. Ainsi, les gants de chirurgie à base d'oxyde de bismuth et de tungstène décrits dans la demande de brevet US 2004/0262546 présentent des taux d'atténuation des rayons X relativement faibles, puisque ceux-ci s'échelonnent entre 23 % à 100 kV et 58 % à 60 kV, i.e. ces taux sont au plus équivalents à une épaisseur de plomb de l'ordre de 0,02 mm. Cette faible efficacité s'explique par une fraction volumique en élément(s) radio-atténuateur(s) relativement faible dans la matrice polymère et par une épaisseur réduite des gants de l'ordre de 0,3 mm afin de ne pas trop pénaliser la souplesse et le confort du gant. En effet, il est bien connu que l'incorporation de particules solides sous forme de charges dans une matrice polymère engendre une augmentation importante de ses modules à faibles allongements, et par voie de conséquence conduit à une perte importante en termes de souplesse et de confort des gants. C'est le cas notamment des gants décrits dans le brevet US 5,548,125 qui sont fortement chargés en particules de tungstène (40 % en volume) dont l'efficacité est certes bien meilleure, supérieure à 0,1 mm en équivalent plomb, mais dont la raideur et l'inconfort qui en résultent les rendent inutilisables pour l'exercice de la chirurgie.

[0008] Il ressort de ces quelques exemples que, *a priori*, l'efficacité à atténuer les rayons X est incompatible avec les critères de confort et de souplesse ; un gant souple et confortable sera peu efficace car peu chargé en élément(s) radio-

atténuateur(s), inversement, un gant efficace ($\geq 0,1$ mm en équivalent plomb) sera inutilisable en chirurgie interventionnelle du fait de sa raideur car trop chargé.

[0009] Pour ces raisons, parce qu'ils sont trop peu efficaces eu égard à leur coût et/ou trop inconfortables à porter, les dispositifs de protection actuellement sur le marché, et en premier lieu les gants de chirurgie radio-protecteurs, sont très peu utilisés, exposant les personnels travaillant directement dans le champ ou soumis au faisceau secondaire de rayons X à des risques de traumatismes graves. Devant le recours de plus en plus fréquent à ces techniques médicales et chirurgicales utilisant les rayons X, il paraît nécessaire d'apporter une réponse sans compromis sur les critères d'efficacité d'atténuation et de confort, seuls garant d'une bonne utilisation finale des produits, et donc de la protection des personnels concernés.

[0010] Les inventeurs se sont donc fixés pour but de pourvoir à un matériau élastomère multicouches renfermant au moins une substance radio-opaque, notamment apte à être utilisé dans le domaine médical ou paramédical pour la fabrication de dispositifs de protection présentant des performances améliorées en ce qui concerne l'atténuation des rayons X et la souplesse et le confort dudit dispositif par rapport aux matériaux similaires de l'art antérieur.

[0011] A cette occasion, la Demanderesse a découvert que, de manière surprenante, il était possible d'incorporer une quantité importante en élément(s) radio-atténuateur(s) dans un film d'élastomères permettant d'obtenir une atténuation des rayons X élevée, pouvant être supérieure ou égale à 0,1 mm en équivalent plomb, tout en conservant la souplesse initiale dudit film lorsque ladite substance est présente au sein d'une phase dispersée sous forme de gouttelettes liquides au sein d'une couche élastomère. En effet, selon l'Invention, pour éviter le phénomène de rigidification inhérent à l'incorporation de charges dans un matériau élastomère, la ou les substances radio-opaques sont incorporées dans des gouttelettes liquides elles-mêmes dispersées uniformément dans un film d'élastomère. La disparition de l'interface entre lesdites charges et la matrice, ainsi que la nature mobile de la phase dispersée liquide supprime pour une grande partie l'effet rigidifiant des charges à l'origine des mauvaises performances en termes de souplesse et de confort des produits existants.

[0012] La présente invention a donc pour premier objet un matériau élastomère multicouches comprenant au moins deux couches externes L1 et L3 emprisonnant au moins une couche intermédiaire L2, ladite couche intermédiaire étant constituée par une matrice élastomère comprenant au moins une dispersion de gouttelettes d'au moins une composition renfermant au moins une substance radio-opaque, ledit matériau étant caractérisé par le fait que la fraction volumique ϕ_v de la ou des substances radio-opaques au sein de la couche L2 est supérieure ou égale à 20 % et par le fait que ladite composition est liquide ou gélifiée et que ladite substance radio-opaque est sous la forme de particules solides.

[0013] Dans le matériau conforme à la présente Invention, la disparition de l'interface entre lesdites charges et la matrice, ainsi que la nature mobile de la phase dispersée liquide supprime pour une grande partie l'effet rigidifiant des charges à l'origine des mauvaises performances en termes de souplesse et de confort des produits existants. Ainsi, grâce à sa constitution particulière, ledit matériau présente un module d'élasticité à 100 % d'allongement (M100) compris entre 0,2 et 1 MPa. Selon une forme de réalisation préférée de l'invention, ce module est compris entre 0,2 et 0,7 MPa.

[0014] Selon l'Invention, on entend par substance "radio-opaque" toute substance ayant un effet de protection vis à vis notamment d'une exposition aux rayons X, aux rayonnements ionisants tels que les rayons gamma et beta ou aux radiations utilisées en radiothérapie, notamment pour le traitement des cancers et tout autre rayonnement ayant un effet néfaste sur la santé d'un organisme qui y est exposé (rayonnements dus à l'emploi d'armes nucléaires par exemple). Egalement au sens de la présente Invention, on entend par "effet de protection" toute diminution ou suppression des effets néfastes causés par lesdites radiations par diminution de la quantité de rayonnement transmis dans le domaine d'énergie considéré.

[0015] Le matériau conforme à la présente invention peut être représenté selon le schéma de la Figure 1A annexée sur laquelle les couches L1 et L3 sont les couches externes et L2 représente la couche intermédiaire contenant la ou les substances radio-opaques dispersées sous la forme de gouttelettes d'une composition liquide.

[0016] Dans le matériau conforme à la présente Invention, le liquide contenant la ou les substances radio-opaques est dispersé de manière uniforme et stable sous forme de gouttelette et permet ainsi d'offrir une atténuation homogène des rayonnements sur toute la surface du film.

[0017] Selon cette invention, l'efficacité du matériau multicouches à atténuer les rayonnements dépend essentiellement des caractéristiques de la couche L2, à savoir du taux de remplissage des gouttelettes, de la fraction de gouttelettes ramenée à la matrice de la couche L2 et de l'épaisseur de la couche L2. Les propriétés mécaniques (contrainte à la rupture, constante élastique) du matériau pris dans sa globalité dépendent essentiellement des caractéristiques intrinsèques des couches L1 et L3, à savoir leurs caractéristiques mécaniques (contrainte à la rupture et constante élastique) et dimensionnelles (épaisseur).

[0018] Le matériau conforme à l'invention présente de préférence une capacité d'atténuation des radiations, exprimée en équivalent plomb, supérieure à 0,02 mm.

[0019] Selon l'Invention, le matériau élastomère présente de préférence une épaisseur totale comprise entre 300 μm et 3000 μm inclusivement.

[0020] L'épaisseur de chacune des couches L1, L2 et L3 dudit matériau, identiques ou différentes, varie de préférence

entre 50 et 2500 μm .

[0021] Selon une forme de réalisation préférée de l'invention, le diamètre moyen des gouttelettes de composition renfermant la ou les substances radio-opaques est compris entre 1 et 100 μm inclusivement, et encore plus préférentiellement entre 1 et 10 μm inclusivement.

[0022] Selon l'invention, le ou les élastomères constituant les couches externes L1 et L3 ainsi que la couche intermédiaire L2, sont de préférence choisis parmi le caoutchouc naturel, le polybutadiène, le polyisoprène, le polychloroprène, le polyuréthane, les polymères ou copolymères acryliques, les élastomères silicones, les copolymères SBR (*Styrène Butadiène Rubber*), SBS (*Styrène Butadiène Styrène*), isobutène-isoprène tels que le caoutchouc butyle, NBR (*Nitrile Butadiène Rubber*), x-NBR (*Carboxylated Nitrile Butadiène Rubber*), SIS (*Styrène Isoprène Styrène*), SEBS (*Styrène Ethylène Butylène Styrène*) et leurs mélanges ; étant entendu que la nature du ou des élastomères constituant chacune desdites couches peut être identique ou différente d'une couche à l'autre.

[0023] Les caractéristiques des élastomères (masse molaire, densité de réticulation (chimique et/ou physique)) sont bien entendu sélectionnées en fonction des caractéristiques finales souhaitées pour le matériau pris dans sa globalité qui doit répondre aux contraintes mentionnées ci-dessus. Ainsi, selon une forme de réalisation préférée de l'invention, le ou les élastomères sont choisis parmi le SIS et le SEBS.

[0024] En plus des élastomères définis ci-dessus, l'une au moins des couches L1 et L3, et/ou la couche intermédiaire L2, peut en outre contenir un ou plusieurs agent(s) plastifiant(s) ou flexibilisant(s) dont la nature chimique et la teneur sont compatibles avec les caractéristiques du matériau définies précédemment.

[0025] Lorsqu'ils sont utilisés, ces agents plastifiants sont de préférence choisis parmi les huiles minérales parmi lesquelles on peut notamment citer les huiles paraffiniques, les huiles naphténiques ou aromatiques et les mélanges de ces produits.

[0026] Lorsqu'ils sont utilisés, le ou les agents plastifiants représentent de préférence de 5 à 500 parts pour 100 parts d'élastomère constituant la couche au sein de laquelle ils sont présents.

[0027] Il est à noter que la nature chimique, la composition ou l'épaisseur de la couche L1 n'est pas nécessairement équivalente à celle de la couche L3.

[0028] Enfin, chaque couche L1 ou L3 peut, en variante, résulter de la superposition de deux ou plusieurs couches de natures chimiques équivalentes ou non. Dans ce cas, les caractéristiques intrinsèques de chacune des couches L1 et L3 seront alors celles mesurées sur chaque couche complète.

[0029] La couche intermédiaire L2 sert de matrice aux gouttelettes de composition renfermant la ou les substances radio-opaques utilisées.

[0030] Selon l'invention, la nature de cette substance radio-opaque pourra être choisie en fonction des caractéristiques du rayonnement (X, gamma, beta, énergie) que l'on souhaite atténuer. Ces substances seront de préférence choisies parmi les éléments chimiques à numéro atomique élevé, encore plus particulièrement parmi les éléments ayant un numéro atomique supérieur ou égal à 40, tout en évitant les éléments toxiques tels que le plomb ou le mercure. Ainsi, selon une forme de réalisation préférée de l'invention, ledit matériau est exempt de plomb et de mercure. Parmi ces éléments, on peut notamment citer le bismuth, le tungstène, le baryum, l'iode, l'étain et leurs mélanges, lesdits éléments étant sous la forme de particules métalliques, d'oxyde ou de sels. La taille des particules de la substance radio-opaque est de préférence comprise entre 0,5 et 50 μm inclusivement, et encore plus préférentiellement entre 0,5 et 5 μm inclusivement.

[0031] En plus de la ou des substances radio-opaques, la composition sous forme de gouttelettes renferme en outre un ou plusieurs diluants. Ces diluants permettent d'améliorer la dispersion de ladite ou desdites substances radio-opaques.

[0032] Ce diluant peut être choisi parmi les polyols et de préférence parmi la glycérine, l'éthylène glycol, les polyéthylènes glycols liquides à température ambiante ou à une température voisine de la température ambiante (entre 20 et 30°C environ) et de masse molaire comprise entre 62 (éthylène glycol) et 750 Daltons inclusivement (polyéthylène glycol : PEG 750) et leurs mélanges, ainsi que parmi tout autre composé compatible avec la ou les substances radio-opaques utilisées.

[0033] En outre, la composition sous forme de gouttelettes renfermant la ou les substances radio-opaques peut également contenir un ou plusieurs additifs permettant d'ajuster les caractéristiques finales du mélange tels que des agents tensioactifs, des agents dispersants ou des agents épaississants.

[0034] La composition sous forme de gouttelettes renfermant la ou les substances radio-opaques peut être sous forme liquide (sous la forme d'une émulsion) ou gélifiée. Lorsqu'elle se présente sous forme gélifiée, ladite composition renferme alors au moins un agent gélifiant de préférence choisi parmi la gélatine et les poly(oxyde d'éthylène) semi-cristallins. Le fait de gélifier cette composition permet de figer les particules de la ou des substances radio-opaques à l'intérieur des gouttelettes et d'éviter qu'elles ne sortent des gouttelettes à cause de leur densité relative très élevée.

[0035] Selon une forme particulière de réalisation de l'invention, la couche intermédiaire L2 peut être formée d'une superposition de deux ou plusieurs sous-couches intermédiaires comprenant chacune une dispersion de gouttelettes, la nature des substances radio-opaques contenues dans chacune desdites sous-couches étant identiques ou différentes

d'une sous-couche à une autre. Dans ce cas, les caractéristiques intrinsèques de la couche L2 seront alors celles mesurées sur la couche complète.

[0036] Selon une autre forme de réalisation particulière de l'invention, la couche intermédiaire L2 est formée par une seule couche renfermant une dispersion de gouttelettes contenant des substances radio-opaques différentes d'une gouttelette à l'autre.

[0037] Selon une autre forme de réalisation particulière de l'invention, et afin d'améliorer les performances du matériau vis-à-vis de l'atténuation des radiations, la ou les substances radio-opaques peuvent être dispersées, en plus des gouttelettes, directement dans la matrice de la couche L2, pour peu, bien entendu, que les caractéristiques du matériau pris dans sa globalité restent conformes à l'invention.

[0038] Chacune des couches constituant le matériau élastomère multicouches conforme à l'invention peut contenir, en outre, d'autres adjuvants classiquement employés dans l'industrie des polymères comme par exemple des antistatiques, des lubrifiants, des antioxydants, des colorants, des agents de mise en oeuvre ou encore des promoteurs d'adhérence selon les propriétés particulières que l'on souhaite lui donner pour autant, bien entendu, que ses adjuvants soient compatibles entre eux et avec les caractéristiques intrinsèques dudit matériau telles que définies précédemment.

[0039] Selon une variante de l'invention, le matériau élastomère multicouches peut être renforcé par une trame textile élastique de fibres organiques naturelles ou synthétiques servant alors de support pour l'une des deux ou les deux couches L1 et L3. Lorsque la trame textile est adjacente uniquement à la couche L1, ce type de matériau multicouche peut être représenté par le schéma de la Figure 1B annexée sur laquelle les couches L1 et L3 sont les couches externes et L2 représente la couche intermédiaire contenant la ou les substances radio-opaques dispersées sous la forme de gouttelettes d'une composition liquide, ladite couche L1 étant surmontée d'une trame textile.

[0040] Le lien entre les différentes couches constitutives du matériau conforme à l'invention peut, optionnellement, être assuré par un agent de collage ou par une modification chimique ou physico-chimique de l'une quelconque des couches. Un tel traitement n'a cependant pas d'influence sur les caractéristiques finales du matériau.

[0041] Selon l'invention, on entend par modification chimique soit un greffage, soit une attaque chimique, et par modification physico-chimique un bombardement de la surface du film avec des ions, des électrons ou des photons.

[0042] Grâce à la présence de la ou des substances radio-opaques, le matériau élastomère multicouches conforme à l'invention peut être utilisé pour la fabrication d'articles élastomères de protection contre les radiations, en particulier contre les rayons X, les rayons ionisants tels que les rayons gamma et beta, ainsi que contre les radiations utilisées en radiothérapie, notamment radiothérapie anticancéreuse. Selon une forme de réalisation préférée de l'invention, ledit matériau est utilisé pour la fabrication d'articles élastomères de protection contre les rayons X et/ou gamma.

[0043] Bien que toute forme de présentation puisse être envisagée, ces articles se présentent généralement sous la forme de tabliers, de gants, de doigts, de protège-tyroïdes ou bien encore de protège-gonades.

[0044] La fabrication du matériau multicouches tel que défini ci-dessus peut être réalisée selon un procédé d'enduction sur un support textile par exemple, ou bien encore selon un procédé de trempes et d'évaporations successives d'une forme correspondant à l'utilisation envisagée, dans des solutions organiques ou des dispersions aqueuses (latex) du ou des élastomères choisis afin de former successivement les couches L1, L2 et L3, la formation de la couche L2 étant par exemple réalisée selon un des procédés suivants consistant :

- soit à préparer une émulsion stable formée par les gouttelettes d'une composition liquide renfermant la ou les substances radio-opaques dans une dissolution d'élastomère dans un solvant volatil par analogie à ce qui est décrit notamment dans le brevet EP 0 981 573 B1 ;
- soit à préparer une dispersion desdites gouttelettes sous forme gélifiées, ou cristallisées (microsphères) dans une dissolution de l'élastomère dans un solvant volatil par analogie à ce qui est décrit dans le brevet EP 0 771 837 B1 ;
- soit à déposer les gouttelettes, par exemple sous forme de microsphères ou de microcapsules sur la couche L1 et/ou L3, puis à recouvrir lesdites gouttelettes par un élastomère, soit sous forme d'une solution de celui-ci dans un solvant organique, soit sous forme d'une dispersion aqueuse (latex), soit sous forme solide.

[0045] Au cours de ce procédé, chaque trempe est suivie d'une période d'évaporation, généralement en étuve thermostatée, au cours de laquelle le solvant ou l'eau, est éliminé.

[0046] Outre les dispositions qui précèdent, l'invention comprend encore d'autres dispositions qui ressortiront de la description qui va suivre, qui se réfère à des exemples de préparation de la couche intermédiaire radio-opaque L2 et à un exemple de préparation de matériaux élastomères multicouches conformes à l'invention utilisables se présentant sous la forme de gants de protection contre les rayons X ainsi qu'à la figure 1 annexée sur laquelle :

- la figure 1A représente un matériau conforme à l'invention constitué de deux couches externes L1 et L3 et d'une couche intermédiaire L2 contenant la ou les substances radio-opaques dispersées sous la forme de gouttelettes d'une composition liquide ;
- la figure 1B représente un matériau conforme à l'invention et tel que représenté sur la figure 1A, mais dans lequel

la couche L1 est en plus surmontée d'une trame textile.

EXEMPLE 1 : PREPARATION D'UN BAIN D'ELASTOMERE POUR LA REALISATION D'UNE COUCHE INTER-MEDIAIRE L2 RADIO-OPaque.

[0047] On a préparé un bain d'élastomère B1 utilisable pour la réalisation d'une couche intermédiaire radio-opaque L2, ledit bain ayant la composition suivante :

- Copolymère SEBS vendu sous la dénomination commerciale Kraton ® G1652 par la société Kraton Polymers 41,0 g
- Huile minérale blanche vendue sous la dénomination commerciale Primol ® 352 par la société Esso (agent plastifiant) 29,0 g
- Cyclohexane (Total) 200,0 g
- Substance radio-opaque : trioxyde de bismuth (Bi_2O_3) 318,0 g
- Diluant de la phase dispersée de l'émulsion : polyéthylèneglycol (PEG 200) 79,0 g

[0048] La phase continue de l'émulsion était constituée par environ 13 % en poids d'un mélange du copolymère Kraton ® G 1652 et de l'huile minérale Primol ® 352 utilisée à titre d'agent plastifiant. Au sein de ce mélange, les proportions massiques élastomère / agent plastifiant étaient de 100 / 70. L'élastomère plastifié a été laissé en contact avec le solvant (cyclohexane) durant 1 heure et 30 minutes afin de permettre la dissolution du mélange copolymère / agent plastifiant.

[0049] Cette phase continue contenait une phase dispersée de gouttelettes de substance radio-opaque formée du Bi_2O_3 et du PEG 200 en proportions massiques 80 : 20. La phase dispersée a été homogénéisée à la défloculeuse durant 10 minutes à 2500 t/min.

[0050] La dispersion de la phase radio-opaque dans la phase continue a été faite à l'aide d'un disperseur homogénéisateur Ultra-Turrax pendant 10 minutes à vitesse 15000 t/min ou à la défloculeuse durant 20 minutes à 2500 t/min.

EXEMPLE 2 : PREPARATION D'UN BAIN D'ELASTOMERE POUR LA REALISATION D'UNE COUCHE INTER-MEDIAIRE L2 RADIO-OPaque.

[0051] On a préparé un bain d'élastomère B2 utilisable pour la réalisation d'une couche intermédiaire radio-opaque L2, ledit bain ayant la composition suivante :

- Kraton ® G1652 28,0 g
- Primol ® 352 29,0 g
- Cyclohexane 224,0 g
- O-xylène 28,0 g
- Bi_2O_3 256,0 g
- Diluant de la phase dispersée de l'émulsion : gélatine / eau / PEG 200 64,0 g

[0052] La phase continue de l'émulsion était constituée par environ 10 % en poids d'un mélange du copolymère Kraton ® G1652 et de l'huile minérale Primol ® 352 utilisée à titre d'agent plastifiant. Au sein de ce mélange, les proportions massiques élastomère / agent plastifiant étaient de 100 / 100. L'élastomère plastifié a été laissé en contact avec le solvant durant 1 heure et 30 minutes afin de permettre la dissolution du mélange copolymère / agent plastifiant. Le solvant était constitué d'un mélange de cyclohexane (société Total) et d'ortho-xylène (société Total) en proportions massiques 88 : 12.

[0053] Cette phase continue contenait une phase dispersée de gouttelettes de substance radio-opaque formée du Bi_2O_3 en solution dans un mélange constitué de gélatine, d'eau et de PEG 200, en proportions massiques 80 : 20. Celle-ci est homogénéisée à la défloculeuse durant 10 minutes à 2500 t/min.

[0054] Le mélange gélatine / eau / PEG 200 a été préalablement préparé par dissolution des constituants pendant 2 heures à l'étuve à 60°C, dans les proportions massiques respectives 4 : 86 : 10.

[0055] La dispersion de la phase radio-opaque dans la phase continue a été faite à l'aide d'un disperseur homogénéisateur Ultra-Turrax pendant 10 minutes à vitesse 15000 t/min ou à la défloculeuse durant 20 minutes à 2500 t/min.

EXEMPLE 3 : PREPARATION D'UN BAIN D'ELASTOMERE POUR LA REALISATION D'UNE COUCHE INTER-MEDIAIRE RADIO-OPAQUE CONTENANT DU TRIOXYDE DE BISMUTH DANS LES DEUX PHASES DE L'EMULSION.

5 **[0056]** On a préparé un bain d'élastomère B3 utilisable pour la réalisation d'une couche intermédiaire radio-opaque L2, ledit bain ayant la composition suivante :

- Kraton ® G1652 40,0 g
- Primol ® 352 28,0 g
- 10 - Cyclohexane 210,0 g
- Bi₂O₃ 724,0 g
- Diluant de la phase dispersée de l'émulsion : PEG 200 72,0 g

15 **[0057]** La phase continue de l'émulsion était constituée par un mélange (environ 8 % en poids par rapport à l'extrait sec) de copolymère Kraton ® G 1652 et de l'huile minérale Primol ® 352 utilisée à titre d'agent plastifiant. Au sein de ce mélange, les proportions massiques élastomère / agent plastifiant étaient de 100 / 70. L'élastomère plastifié a été laissé en contact avec le solvant durant 1 heure et 30 minutes afin de permettre la dissolution du mélange copolymère / agent plastifiant. Le solvant utilisé était du cyclohexane (société Total). Environ 450 g (soit 45 % en poids par rapport à l'extrait sec) de Bi₂O₃ ont été ajoutés à la phase continue de l'émulsion. Celle-ci a été homogénéisée à l'aide d'un

20 disperseur homogénéisateur Ultra-Turrax pendant 5 minutes à une vitesse de 15000 t/min.

[0058] Cette phase continue contenait une phase dispersée de gouttelettes de substance radio-opaque constituée de Bi₂O₃ en solution dans le PEG 200 et en proportions massiques 80 :20. Celle-ci a été homogénéisée à la défloculeuse durant 10 minutes à 2500 t/min.

25 **[0059]** La dispersion de la phase radio-opaque dans la phase continue a été faite à l'aide d'un disperseur homogénéisateur Ultra-Turrax pendant 10 minutes à vitesse 15000 t/min ou à la défloculeuse durant 20 minutes à 2500 t/min.

EXEMPLE 4 : PREPARATION DE MATERIAUX MULTICOUCHES INTEGRANT UNE COUCHE INTERMEDIAIRE L2 RADIO-OPQUES.

30 **[0060]** Cet exemple décrit la préparation d'un matériau élastomère multicouches sous la forme d'un gant, ledit matériau étant réalisé à partir d'élastomère de synthèse en milieu solvant.

[0061] On a préparé un premier bain d'élastomère dans un solvant (cyclohexane) constitué par 20 % en poids (par rapport à l'extrait sec) d'un mélange de copolymère SEBS vendu sous la dénomination commerciale Kraton® G1652, par la société Kraton Polymers et d'une huile minérale (Primol® 352, société Esso) utilisée à titre d'agent plastifiant. Au

35 sein de ce mélange, les proportions massiques élastomère/agent plastifiant étaient de 100 :30. Ce bain a été utilisé pour réaliser les couches barrières L1 et L3.

[0062] Par ailleurs, et selon chacun des procédés décrits dans les exemples 1 à 3, on préparé les trois bains d'élastomère renfermant une dispersion de gouttelettes de substance radio-opaque (bains B1, B2 et B3 correspondant respectivement aux exemples 1, 2 et 3 détaillés précédemment).

40 **[0063]** Le matériau élastomère multicouches a été ensuite préparé par trempes successives d'un moule en porcelaine ayant la forme d'une main de la façon suivante :

- 1) formation de la couche barrière L1 : deux trempes successives dans le premier bain d'élastomère ;
- 2) formation de la couche intermédiaire L2 : deux trempes successives dans le second bain d'élastomère (bains
- 45 B1, B2 ou B3) contenant la dispersion de la substance radio-opaque ; puis
- 3) formation de la couche barrière L3 : deux trempes successives dans le premier bain d'élastomère ;

étant entendu que chaque étape de trempe a été immédiatement suivie d'une étape d'évaporation des solvants, d'abord à l'air libre, puis dans une étuve à 40°C, et ce jusqu'à évaporation complète du solvant.

50 **[0064]** Les caractéristiques des matériaux M1, M2 et M3 ainsi obtenus respectivement en mettant en oeuvre une étape de trempe dans les bains d'élastomère B1, B2 et B3 contenant la dispersion de la substance radio-opaque pour former une couche intermédiaire L2 sont reportées dans les Tableaux I à III ci-après :

TABLEAU I (Matériau M1/Bain B1)

Epaisseur (mm)	Module M 100 (MPa)	Fraction volumique de Bi_2O_3 dans la couche L2 (%)	Atténuation			
			60 kV	80 kV	100 kV	120 kV
0,4	0,35	20	52%	48 %	45 %	37 %

TABLEAU II (Matériau M2/Bain B2)

Epaisseur (mm)	Module M100 (MPa)	Fraction volumique de Bi_2O_3 dans la couche L2 (%)	Atténuation			
			60 kV	80 kV	100 kV	120 kV
0,5	0,40	20	63 %	57 %	52%	46%

TABLEAU III (Matériau M3/Bain B3)

Epaisseur (mm)	Module M100 (MPa)	Fraction volumique de Bi_2O_3 dans la couche L2 (%)	Atténuation			
			60 kV	80 kV	100 kV	120 kV
0,48	0,34	36	78 %	70%	64 %	60%

[0065] Ces matériaux se présentant sous la forme de gants peuvent ensuite être directement utilisés pour la protection des mains contre les rayons X.

Revendications

- Matériau élastomère multicouches comprenant au moins deux couches externes L1 et L3 emprisonnant au moins une couche intermédiaire L2, ladite couche intermédiaire étant constituée par une matrice élastomère comprenant au moins une dispersion de gouttelettes d'au moins une composition renfermant au moins une substance radio-opaque, ledit matériau étant **caractérisé par le fait que** la fraction volumique ϕ_v de la ou des substances radio-opaques au sein de la couche L2 est supérieure ou égale à 20 % et **par le fait que** ladite composition est liquide ou gélifiée et que ladite substance radio-opaque est sous la forme de particules solides..
- Matériau selon la revendication 1, **caractérisé par le fait qu'il** présente une épaisseur totale comprise entre 300 μm et 3000 μm inclusivement.
- Matériau selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé par le fait que** l'épaisseur de chacune des couches L1, L2 et L3, identiques ou différentes, varie de 50 à 2500 μm .
- Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé par le fait que** le diamètre moyen des gouttelettes de la composition renfermant la ou les substances radio-opaques est compris entre 1 et 100 μm inclusivement.
- Matériau selon la revendication 4, **caractérisé par le fait que** le diamètre moyen des gouttelettes de la composition renfermant la ou les substances radio-opaques est compris entre 1 et 10 μm inclusivement.
- Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé par le fait que** le ou les élastomères constituant les couches externes L1 et L3 ainsi que la couche intermédiaire L2, sont de préférence choisis parmi le caoutchouc naturel, le polybutadiène, le polyisoprène, le polychloroprène, le polyuréthane, les polymères ou copolymères acryliques, les élastomères silicones, les copolymères SBR (*Styrène Butadiène Rubber*), SBS (*Styrène Butadiène Styrène*), isobutène-isoprène tels que le caoutchouc butyle, NBR (*Nitrile Butadiène Rubber*), x-NBR (*Carboxylated Nitrile Butadiène Rubber*), SIS (*Styrène Isoprène Styrène*), SEBS (*Styrène Ethylène Butylène Styrène*) et leurs mélanges ; étant entendu que la nature du ou des élastomères constituant chacune desdites couches peut être identique ou différente d'une couche à l'autre.

EP 1 950 765 A1

7. Matériau selon la revendication 6, **caractérisé par le fait que** lesdits élastomères sont choisis parmi le SIS (*Styrène Isoprène Styrène*) et le SEBS (*Styrène Ethylène Butylène Styrène*).
- 5 8. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé par le fait que** l'une au moins des couches barrières L1 et L3, et/ou la couche intermédiaire L2 contient, en outre, un ou plusieurs agent(s) plastifiant (s) ou flexibilisant(s).
- 10 9. Matériau selon la revendication 8, **caractérisé par le fait que** le ou les agents plastifiants représentent de 5 à 500 parts pour 100 parts d'élastomère constituant la couche au sein de laquelle ils sont présents.
- 10 10. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé par le fait que** chaque couche L1 ou L3 résulte de la superposition de deux ou plusieurs sous-couches de nature chimique équivalentes ou non.
- 15 11. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé par le fait que** la ou les substances radio-opaques sont choisies parmi les éléments ayant un numéro atomique supérieur ou égal à 40.
- 20 12. Matériau selon la revendication 11, **caractérisé par le fait que** les éléments sont choisis parmi le bismuth, le tungstène, le baryum, l'iode, l'étain et leurs mélanges, lesdits éléments étant sous la forme de particules métalliques, d'oxyde ou de sels.
- 25 13. Matériau selon la revendication 12, **caractérisé par le fait que** la taille des particules de la ou des substances radio-opaques est comprise entre 0,5 et 50 μm inclusivement.
- 25 14. Matériau selon la revendication 13, **caractérisé par le fait que** la taille des particules de la ou des substances radio-opaques est comprise entre 0,5 et 5 μm inclusivement.
- 30 15. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé par le fait que** la composition sous forme de gouttelettes renferme en outre un ou plusieurs diluants.
- 30 16. Matériau selon la revendication 15, **caractérisé par le fait que** le diluant est choisi parmi la glycérine, l'éthylène glycol et les polyéthylènes glycols liquides à température ambiante ou à une température voisine de la température ambiante et de masse molaire comprise entre 62 et 750 Daltons inclusivement.
- 35 17. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé par le fait que** la composition sous forme de gouttelettes renfermant la ou les substances radio-opaques est sous forme gélifiée et qu'elle renferme au moins un agent gélifiant choisi parmi la gélatine et les poly(oxyde d'éthylène) semi-cristallins.
- 40 18. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé par le fait que** la couche intermédiaire L2 est formée d'une superposition de deux ou plusieurs sous-couches intermédiaires comprenant chacune une dispersion de gouttelettes, la nature des substances radio-opaques contenues dans chacune desdites sous-couches étant identiques ou différentes d'une sous-couche à une autre.
- 45 19. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, **caractérisé par le fait que** la couche intermédiaire L2 est formée par une seule couche renfermant une dispersion de gouttelettes contenant des substances radio-opaques différentes d'une gouttelette à une autre.
- 50 20. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé par le fait que** la ou les substances radio-opaques peuvent en outre être directement dispersées, en plus des gouttelettes, dans la matrice de la couche L2.
- 50 21. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé par le fait qu'il** est renforcé par une trame textile élastique de fibres organiques naturelles ou synthétiques servant de support pour l'une des deux ou les deux couches L1 et L3.
- 55 22. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé par le fait qu'il** se présente sous la forme de tabliers, de gants, de doigts, de protège-tyroïdes ou de protège-gonades.
23. Utilisation d'au moins un matériau élastomère multicouches tel que défini à l'une quelconque des revendications

EP 1 950 765 A1

précédentes, pour la fabrication d'articles élastomères de protection contre les radiations.

24. Utilisation selon la revendication 23, contre les rayons X, les rayons ionisants et les radiations utilisées en radiothérapie.

5

25. Utilisation selon la revendication 23, contre les rayons X et/ou gamma.

26. Utilisation d'au moins un matériau tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 22, pour la fabrication de tabliers, de gants, de doigtiers, de protège-tyroïdes ou de protège-gonades.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

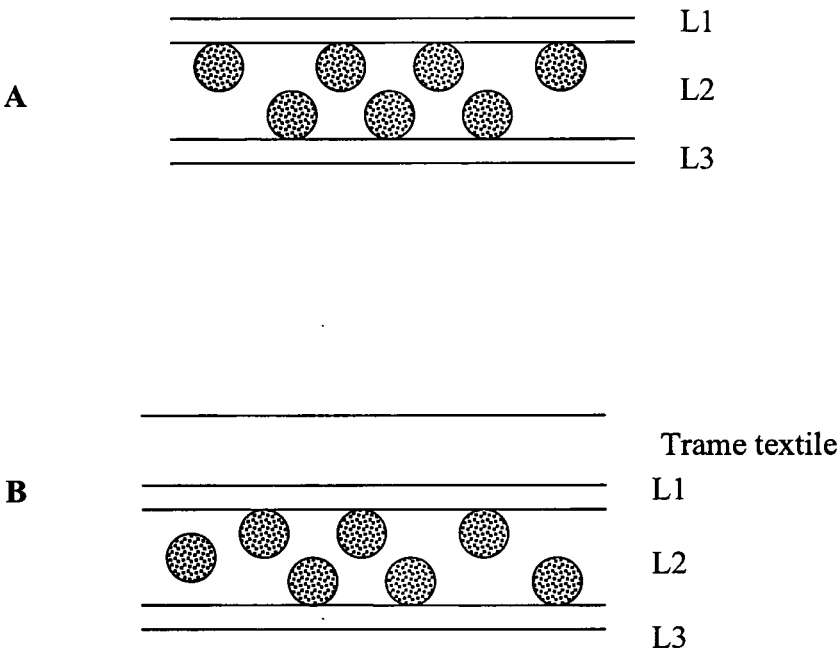


FIGURE 1



DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)
D,A	GB 954 593 A (GENTEX CORP) 8 avril 1964 (1964-04-08) * page 1, ligne 11 - ligne 80 * * page 4, ligne 20 - ligne 26 * * page 4, ligne 42 - ligne 59 * -----	1,23-26	INV. G21F1/12 G21F3/02
A	US 4 558 093 A (HATZENBUHLER JOHN R [US] ET AL) 10 décembre 1985 (1985-12-10) * revendications 1-4 * -----	1,23	
A	FR 2 285 686 A1 (HOUSHOLDER WILLIAM [US]) 16 avril 1976 (1976-04-16) * page 5, ligne 11 - ligne 16; revendication 1 * -----	1,23	
A	DE 40 40 105 A1 (SEEBOTH ARNO DR [DE]) 17 juin 1992 (1992-06-17) * abrégé * -----	1	
A	EP 1 136 585 A (LOGOTHERM AG [CH]) 26 septembre 2001 (2001-09-26) * abrégé * -----	1	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC)
D,A	EP 0 981 573 B1 (HUTCHINSON [FR]) 1 septembre 2004 (2004-09-01) * le document en entier * -----	1-26	G21F
D,A	EP 0 771 837 A1 (HUTCHINSON [FR]) 7 mai 1997 (1997-05-07) * le document en entier * -----	1-26	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche Munich		Date d'achèvement de la recherche 1 avril 2008	Examineur Deroubaix, Pierre
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

1

EPO FORM 1503 03.82 (P04C02)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 08 29 0056

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

01-04-2008

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
GB 954593	A	08-04-1964	AUCUN	
US 4558093	A	10-12-1985	AUCUN	
FR 2285686	A1	16-04-1976	BE 833470 A1	16-03-1976
			CA 1039416 A1	26-09-1978
			DE 2541955 A1	29-04-1976
			GB 1521774 A	16-08-1978
			GB 1521773 A	16-08-1978
			JP 51057400 A	19-05-1976
			SE 7510384 A	22-03-1976
DE 4040105	A1	17-06-1992	AUCUN	
EP 1136585	A	26-09-2001	AUCUN	
EP 0981573	B1	01-09-2004	DE 69919794 D1	07-10-2004
			DE 69919794 T2	01-09-2005
			EP 0981573 A1	01-03-2000
			ES 2228011 T3	01-04-2005
			WO 9947589 A1	23-09-1999
			JP 2002501572 T	15-01-2002
			US 6391326 B1	21-05-2002
EP 0771837	A1	07-05-1997	DE 69626740 D1	24-04-2003
			FR 2740777 A1	09-05-1997
			JP 9208715 A	12-08-1997
			US 5883155 A	16-03-1999

EPO FORM P0460

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.

Documents brevets cités dans la description

- US 3185751 A [0004]
- US 3883749 A [0004]
- GB 954593 A [0004] [0004]
- US 20040262546 A [0005] [0007]
- US 5215701 A [0005]
- US 5548125 A [0005] [0007]
- EP 0981573 B1 [0044]
- EP 0771837 B1 [0044]